



AUSLEGESCHRIFT

1 234 704

Int. Cl.:

C 07 c

Document FP7
Appl. No. 10/573,066

Deutsche Kl.: 12 o - 17/02

Nummer: 1 234 704

Aktenzeichen: R 32644 IV b/12 o

Anmeldetag: 5. Mai 1962

Auslegetag: 23. Februar 1967

1

Nachdem W. F. Hester die starken fungiciden Eigenschaften von Salzen der Äthylenbisdithiocarbaminsäure entdeckt hatte, setzten sich Verbindungen wie Zink-, Eisen- und Manganäthylenbisdithiocarbamat in der Landwirtschaft und dem Gartenbau der ganzen Welt zur Bekämpfung einer Vielzahl von Pflanzenkrankheiten durch. Trotzdem besteht ein Bedürfnis für solche Mittel, welche bereits in minimalen Anwendungsmengen die Pflanzenkrankheiten wirksam unter Kontrolle bringen oder welche über längere Zeiträume wirksam bleiben oder welche mindestens so sicher oder nach Möglichkeit noch sicherer als die zur Zeit verfügbaren Fungicide in der Anwendung an lebenden Pflanzen sind oder welche ein noch breiteres Gebiet von durch Pilze verursachten Krankheiten zu bekämpfen vermögen oder welche mehrere dieser wünschenswerten Eigenschaften in sich vereinigen.

Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden komplexe Mangansalze der Äthylenbisdithiocarbaminsäure erhalten, welche einen oder mehrere dieser Wünsche befriedigen. Zu ihrer Herstellung bringt man in wäßriger Aufschlammung wasserunlösliches Mangan-äthylenbisdithiocarbamat mit mindestens einem wasserlöslichen Salz von Kobalt, Kupfer, Eisen oder Zink bei 10 bis 50° C zur Reaktion. Die Zink-, Ferri- und Kobaltsalze sind dabei besonders günstig. Überraschenderweise ist die mit Kupfer gebildete Komplexverbindung von Maneb (Handelsname für das wasserunlösliche Mangan-äthylenbisdithiocarbamat) nicht so günstig wie eine solche, die mit Zink, Eisen oder Kobalt hergestellt ist, obwohl auch die Kupferkomplexsalze sich durch eine verbesserte fungicide Wirksamkeit auszeichnen.

Zur Ausführung des Verfahrens der Erfindung werden Maneb, Wasser und ein Salz dieser Metalle oder ein Gemisch dieser Metallsalze bei etwa 10 bis 50° C zusammengebracht. Danach kann das Gemisch getrocknet werden. Die Metallionen werden vom Maneb aufgenommen, umgesetzt oder in eine Komplexbindung einbezogen, und es entsteht eine Verbindung von Maneb und dem Metall.

Solche Verbindungen des Mangans mit Zink sind bereits nach der USA.-Patentschrift 2 861 091 auf andere Weise hergestellt worden.

Die Produkte des Verfahrens der Erfindung stellen wasserunlösliche komplexe Metallbisdithiocarbamate dar, welche nach der Analyse zwischen 38,0 und 57,4% Schwefelkohlenstoff ergeben, ein Röntgenpulverdiagramm mit verhältnismäßig intensiven Linien bei 8,04 Å (stark), 6,91 Å (mittel), 6,51 Å (mittel), 4,46 Å (mittel bis stark) und 3,03 Å (stark)

Verfahren zur Herstellung von komplexen Mangansalzen der Äthylenbisdithiocarbaminsäure

Anmelder:

Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa.
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. Dr. jur. H. Mediger sen., Patentanwalt,
München 9, Aggensteinstr. 13

Als Erfinder benannt:

Channing Bruce Lyon, Abington, Pa.;
Joseph William Nemec, Rydal, Pa.;
Victor Herman Unger, Willow Grove, Pa.
(V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 9. Mai 1961 (108 735) --

2

aufweisen, 13,8 bis 20,7% Mangan und außerdem Kobalt, Kupfer, Eisen oder Zink in Mengen von etwa 0,25 bis 9% Co bzw. etwa 0,2 bis 2,5% Cu bzw. etwa 0,1 bis 33% Fe bzw. etwa 0,1 bis 6,6% Zn enthalten. Diese Zahlenbereiche an zusätzlichem Metall ergeben verbesserte Eigenschaften der Komplexverbindungen.

Neben den bereits erwähnten Linien zeigen die Produkte des Verfahrens der Erfindung auch sehr schwache Linien, sogar noch bei 4,15, 4,04, 3,32 und 3,21 Å. Diese Linien sind aber für die Identifizierung nicht notwendig.

Werden die genannten Zusatzmetalle in den bevorzugten Verhältnissen angewendet, so enthalten die komplexen Verfahrensprodukte 0,4 bis 5,6% Co bzw. 0,5 bis 1% Cu bzw. 0,6 bis 23% Fe bzw. 0,2 bis 2,9% Zn. Diese Anteile sind geeignet, optimale Verbesserungen in verschiedenen Eigenschaften der Produkte herbeizuführen.

Der Gehalt an Schwefelkohlenstoff hängt von der für die Komplexbildung zugesetzten Metallmenge und auch von der Reinheit des Produktes ab.

Die Reaktion wird am günstigsten ausgeführt, indem man eine wäßrige Aufschlammung von Maneb

mit dem Metallsalz oder einem Gemisch von Metallsalzen oder mit einer wäßrigen Lösung des einen bzw. der anderen vermischt. Ebenso läßt sich aber auch Maneb in Pulverform mit einer wäßrigen Lösung des Salzes bzw. der Salze zur Bildung einer Aufschlammung mischen.

Die Menge des in dieser Phase anwesenden Wassers bestimmt sich in erster Linie nach der Zweckmäßigkeit in der praktischen Handhabung. Wo der Reaktion eine Trocknung folgt, ist es selbstverständlich wünschenswert, nur gerade so viel Wasser anzuwenden, daß eine ausreichende Durchmischung der Reaktionsteilnehmer und ein gleichförmiges Produkt gewährleistet sind. Dieses Minimum hängt zum Teil von der Natur oder dem Zustand des Maneb im Einzelfall ab. Maneb kann in Form einer Aufschlammung vorliegen, wie sie bei der Ausfällung eines in Wasser gelösten Mangansalzes, z. B. der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, und eines in Wasser gelösten Salzes der Äthylenbisdithiocarbaminsäure, z. B. mit Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder quaternären Ammoniumbasen, erhalten wird. Bekanntlich tritt eine solche Ausfällung nicht ein, wenn die Konzentration des Äthylenbisdithiocarbamats in Wasser unterhalb 2% liegt, weil das bei der doppelten Umsetzung entstehende Mangansalz, wahrscheinlich das cyclische Salz in monomerer Form, löslich ist. Es sind mindestens 5% Aufschlammung erforderlich, damit eine Kettenbildung von Mangan- und Säureionen eintritt. Maneb wird auf diese Weise in Form des Hydrats erhalten. Es kann als solches angewendet oder gewaschen oder teilweise oder vollständig entwässert werden.

Im allgemeinen liegt das Verhältnis von Maneb, in Hydratform oder getrocknet, zu Wasser bei etwa 5 : 95 bis 65 : 35 Gewichtsteilen und vorzugsweise ungefähr bei den Verhältnissen 40 : 60 bis 60 : 40.

Die Reaktion zwischen Metallsalzen und Maneb in Wasser findet in einer verhältnismäßig kurzen Zeit statt. Im allgemeinen wird die Reaktion im wesentlichen in Zeiträumen von etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden vollendet. Diese Zeitangaben bedeuten den Zeitraum, innerhalb dessen Salz in Lösung mit Maneb in Suspension in Berührung steht, ehe das Reaktionsprodukt angewendet, isoliert oder getrocknet wird. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise, wo Salz, Wasser und Maneb kontinuierlich miteinander vermischt und das entstehende Produkt abgetrennt und/oder getrocknet wird, bewegt sich die Verweilzeit in den angegebenen Zeitgrenzen.

Das Reaktionsprodukt kann beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt und dann unterhalb der Zersetzungstemperaturen getrocknet werden. Gegebenenfalls kann das gefilterte oder zentrifugierte Produkt vor dem Trocknen gewaschen werden. Man kann aber auch das gesamte Reaktionsgemisch trocknen, wobei selbstverständlich in dem so erhaltenen Produkt lösliche Salze zurückbleiben.

Man kann unter normalem oder vermindertem Druck trocknen. Anwendbar ist auch die Sprühtrocknung und die Vakuumtrocknung auf Trommeln oder die Trocknung in Schalen. Beispielsweise trocknet man das Reaktionsprodukt gern zwischen 40 und 85° C unter vermindertem Druck, insbesondere bei Drücken von 5 bis 30 mm/Hg. Bei der Sprühtrocknung können die Gastemperaturen an der Einleitungsstelle

bis zu etwa 316° C betragen, jedoch nur unter solchen Bedingungen, daß die Temperatur der trocknenen Teilchen mit Sicherheit unter der Zersetzungstemperatur bleibt. Ohne Rücksicht auf die Trocknungsmethode soll die Temperatur des Produkts unter 90° C bleiben.

Nachdem das Produkt getrocknet ist, kann man es gewünschtenfalls zerkleinern, beispielsweise durch Sieben oder Mahlen. Für diesen Zweck können bekannte Methoden der Mikropulverisierung, Mikronisierung, des Siebens, Brechens u. dgl. angewendet werden. Um fein zerkleinerte Produkte zu erhalten, kann man auf einer oder mehreren Herstellungsstufen ein Dispersionsmittel, wie Natriumligninsulfonat, Natriumnaphthalininaldehydsulfonat oder das Natriumsalz der Dioktyl-sulfobernsteinsäure, anwenden.

Gegebenenfalls kann der Metallkomplexverbindung des Maneb noch ein Stabilisator beigemischt werden, indem man beispielsweise Hexamethylentetramin der Aufschlammung vor der Trocknung oder den bereits getrockneten Produkten zusetzt.

Lösliche Salze der zur Komplexbildung herangezogenen Metalle sind beispielsweise Chloride, Nitrate, Acetate und Sulfate. Als geeignete Salze werden beispielsweise genannt: Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinknitrat, Zinkacetat, Ferrosulfat, Ferrichlorid, Ferrinitrat, Ferrisulfat, Kobaltchlorid, Kobaltsulfat, Kobaltnitrat, Cuprisulfat, Cuprichlorid, Cupriacetat, Cuprinitrat. Die Salze können in irgendeiner ihrer üblichen Erscheinungsformen, auch als Hydrate, und zwar trocken oder in Form ihrer Lösungen, angewendet werden. Wie oben bereits angedeutet, sind auch Gemische von Salzen oder Lösungen verschiedener Salze anwendbar, z. B. Kobalt- und Zinksalze oder Kupfer- und Zinksalze. Wenn Maneb und das zugesetzte Metallsalz in Wasser unter bestimmten Bedingungen zusammengebracht werden, so findet eine Reaktion statt, auf Grund deren das Metallion vom Maneb aufgenommen wird. Das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes enthält die weiter oben bereits erwähnten Linien und ist frei von solchen Linien, welche dem Äthylenbisdithiocarbamat des zugesetzten Metalls entsprechen würden. Außerdem weisen die neuen Produkte der Erfindung einige Eigenschaften auf, welche von denen der Äthylenbisdithiocarbamate des zugesetzten Metalls abweichen und außerdem auch von den Eigenschaften von Maneb selbst verschieden sind.

Die Mengen der zugefügten Metallsalze, welche die bedeutsamen gewünschten Eigenschaften zustande bringen, sind von Metall zu Metall etwas verschieden. Da beliebige lösliche Salze dieser Metalle verwendet werden können, ist es am zweckmäßigsten, den Anteil des reagierenden Salzes zu Maneb in Gewichtsprozent Metallionen, berechnet auf das Gewicht von Maneb, zu definieren. Die Zinkionen führen zu merklichen Änderungen der Eigenschaften bereits in Mengen von 0,1%, berechnet auf Manebgewicht, und bilden in Mengen bis zu etwa 7 Gewichtsprozent Produkte mit günstigen Eigenschaften. Das optimale Mengenverhältnis von Zinkionen hängt in geringerem Umfang von der speziellen Herstellung des zur Reaktion benutzten Manebs und auch davon ab, ob letzteres in Hydratform oder getrocknet vorliegt.

In jedem Fall werden erfindungsgemäß solche Anteile von Metallionen angewandt, daß innerhalb der oben angegebenen Grenzen gesteigerte fungicide

Wirkung mit einem Minimum an pflanzenschädigender Wirkung erreicht wird.

Die bevorzugten Mengen für Kupfer liegen bei 0,2 bis 2,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Gewichtsprozent Kupferionen, berechnet auf Manebgewicht. Mit Ferrisalzen sind die Grenzen 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,6 bis 4,0 Gewichtsprozent. Ferrosalze entwickeln in Konzentrationen von 1,0 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 30 Gewichtsprozent, einen Komplex, aber es finden auch noch andere Veränderungen außer der Komplexbildung statt, beispielsweise tritt Oxydation ein. Mit Kobalt liegen die Grenzen bei 0,25 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,4 bis 6 Gewichtsprozent Kobaltionen.

Die einzigartige Natur der nach dem Verfahren der Erfindung erhaltenen Komplexsalze ist am besten aus biologischen Daten erkennbar. In erster Linie handelt es sich um den »Beständigkeitstest«. Es werden

1. Versuchspflanzen, hier Tomatenpflanzen, bis zum Abfließen mit Suspensionen von Wirkstoffen in einer Dosierungsreihe besprüht;
2. die besprühten Pflanzen getrocknet;
3. die getrockneten Pflanzen 16 Stunden lang einem Regen von feinversprühtem Wasser ausgesetzt;
4. die Pflanzen abermals getrocknet;
5. die Pflanzen 4 Tage lang belichtet;
6. die Pflanzen mit einer Suspension von 30 000 Sporen je Kubikzentimeter von *Phytophthora infestans* geimpft;
7. die Pflanzen zum Inkubieren der Sporen etwa 22 Stunden bei 100% relativer Feuchtigkeit und 11,1 bis 12,8° C gehalten;
8. die Pflanzen 42 Stunden lang dem Licht ausgesetzt;
9. die erkennbaren Verletzungen ausgezählt.

Aus den Verletzungen bei den verschiedenen Dosierungen werden die ED₅₀-Werte berechnet, d. h. die Dosierung, ausgedrückt in 10⁻⁶ Teilen Wirkstoff, welche eine 50%ige Vernichtung des Schädling gewährleistet.

Der Test wird mit Zineb, Maneb, Gemischen von Maneb und Zineb und mit komplexen Zink-, Mangan-äthylendisithiocarbamaten ausgeführt, wobei ein Komplexsalz durch Umsetzung von Maneb mit 7% (A), ein anderes mit 3,5% Zinksulfat · 1 H₂O (B) hergestellt wurde. Die Versuchsergebnisse an Tomatenpflanzen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

ED₅₀-Werte im Beständigkeitstest an Tomaten mit *Phytophthora infestans*

| Produkt | Zineb | Maneb | Gemische | A | B |
|------------------|-------|-------|----------|-----|-----|
| ED ₅₀ | 1132 | 360 | 400 | 162 | 183 |

Die Mischungen sind so angesetzt, daß Maneb mit so viel Zineb gemischt ist, wie der zur Herstellung

der Komplexsalze A und B verwendeten Zinkmenge entspricht.

Man sieht, daß die Komplexsalze der Erfindung gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten sehr viel wirksamer als die einzelnen Salze oder Gemische einzelner Salze sind.

Ein weiterer Beständigkeitstest wird mit Zineb, Maneb, physikalischen Gemischen beider und dem aus Maneb mit 10% Zinksulfat · 1 H₂O hergestellten Komplexsalz (C) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

ED₅₀-Werte für Spätfäule (late blight) an Tomaten

| Verhältnis Zineb zu Maneb | ED ₅₀ |
|---------------------------|------------------|
| 1 : 0 | 1109 |
| 4 : 1 | 675 |
| 2 : 1 | 417 |
| 1 : 1 | 407 |
| 1 : 2 | 356 |
| 1 : 4 | 345 |
| 0 : 1 | 322 |
| Komplex C | 179 |

Ein Beständigkeitstest gegen den gleichen Schädling wird ausgeführt mit einem Kobalt-Mangan-Komplexsalz der Äthylendisithiocarbaminsäure, erhalten durch Reaktion von Maneb mit 3% Kobaltnitrat · 6 H₂O (D), einem Kupfer-Mangan-Komplexsalz, hergestellt durch Reaktion von Maneb mit 5% Cuprinitrat · 3 H₂O (E), einem Eisen-Mangan-Komplexsalz, hergestellt durch Reaktion von Maneb mit 50% Ferrosulfat · 7 H₂O (F), und einem Eisen-Mangan-Komplexsalz, hergestellt durch Reaktion von Maneb mit 10% Ferrinitrat · 9 H₂O (G). Die Ergebnisse sind in Tabelle IIA niedergelegt. In dieser Versuchsreihe ist das gleiche Manebprodukt für alle Komplexsalze angewendet.

Tabelle IIA

ED₅₀-Werte für Spätfäule (late blight) an Tomaten

| Produkt | ED ₅₀ |
|-----------------|------------------|
| Komplex D | 187 |
| Komplex E | 217 |
| Komplex F | 173 |
| Komplex G | 172 |
| Maneb | 244 |

Stabilitätsteste an den Blättern zeigen ebenfalls Unterschiede für die aus Maneb durch Reaktion mit einem Metallsalz gebildeten Komplexsalze. In diesem Test werden Pflanzen mit Suspensionen der zu prüfenden Verbindungen gespritzt, im allgemeinen mehrmals wiederholt. Die behandelten Pflanzen werden unter günstigen Bedingungen in einem Gewächshaus aufbewahrt, wobei nur die Erde, in welcher die Pflanzen wachsen, bewässert wird. Bei jedem Testdatum wird ein Blatt entnommen und aus ihm eine Scheibe von 20 mm Durchmesser ausgeschnitten. Diese Blattscheibe wird auf eine mit Sporen von *Endomycopsis* spp. besäte Agarplatte gebracht, inkubiert und die Inhibitionszone ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

| Produkt | Dosierung g/l | An Tomaten | | | An Gurken | | |
|-----------------|------------------|------------|--------|---------|-----------|--------|---------|
| | | 1 Tag | 8 Tage | 15 Tage | 1 Tag | 8 Tage | 15 Tage |
| Maneb | 0,90 | 35 | 30 | 21 | 39 | 33 | 23 |
| | 0,45 | 31 | 21 | 21 | 33 | 27 | 21 |
| Komplex A | 0,90 | 34 | 33 | 30 | 34 | 35 | 31 |
| | 0,45 | 31 | 28 | 27 | 32 | 33 | 26 |
| Komplex B | 0,90 | 36 | 36 | 30 | 37 | 37 | 34 |
| | 0,45 | 32 | 28 | 26 | 35 | 33 | 29 |

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß zwar zu Beginn des Tests sämtliche Produkte ungefähr die gleiche Wirksamkeit aufweisen, daß aber im Verlauf der Zeit und mit zunehmendem Wachstum der Pflanze die Komplexverbindungen A und B der Erfindung eine größere biologische Wirksamkeit behalten.

Diese Versuchsergebnisse sind repräsentativ für die verschiedenen Metallkomplexverbindungen des Maneb mit Zink-, Eisen-, Kobalt- und Kupfersalzen innerhalb der eingangs angegebenen Anteilmen- gen.

Stabilitätsversuche werden ausgeführt, indem man Kunststoffscheiben mit wäßrigen Dispersionen der Komplexsalze der Erfindung spritzt, die gespritzten Scheiben trocknet, sie einer UV-Strahlung aussetzt und an mit *Endomycopsis* spp. besäten Agarplatten die Inhibitionszone ausmisst. Die Versuchsergebnisse zeigen eine merklich geringere Verschlechterung in Filmen der Komplexsalze im Vergleich zu Filmen von reinem Maneb.

Es werden ferner Vergleiche zwischen verschiedenen Komplexverbindungen von Maneb mit Eisen, Kobalt, Kupfer und Zink gegenüber einem Gemisch von 30% handelsüblichem Maneb und 70% Zink-äthylenbisdithiocarbamat, Zineb (Z), durchgeführt. Die verschiedenen Wirkstoffe werden auf im Feld gewachsenen Gurkenpflanzen gegen Mehltau (*Pseudoperonospora cubensis*) gespritzt. Man wendete eine 4-Tage-Spritzung an mit 0,90 und 1,80 g/l. Etwa 1 Monat nach Beginn der Spritzoperation wird die Anzahl der Pilzschädigungen an zwanzig willkürlich gepflückten Blättern ausgezählt. Die durchschnittlichen Auszählergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Mehltaubekämpfung an Gurkenpflanzen

| Produkt | bei 0,90 g | Schäden je 20 Blätter | |
|-----------------|------------|-----------------------|--------------------|
| | | bei 1,80 g | Durchschnittswerte |
| Komplex A | 28 | 8 | 15 |
| Komplex B | 32 | 16 | 22 |
| Maneb | 73 | 22 | 45 |
| Z | 65 | 20 | 42 |

Praktisch die gleichen Werte wie für die Komplexverbindungen A und B werden mit Komplexverbindungen, die aus Maneb und den anderen Metallionen der Erfindung hergestellt sind, erhalten.

Die fungicide Wirkung der Komplexverbindung A wird mit Komplexen erreicht, die durch Reaktion von 1 bis 3% Kobaltnitrat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Maneb in Aufschlammung nach den Methoden der Beispiele, oder von 10% Ferrinitrat $\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Maneb in Auf-

schlammung, oder von 3% Cuprinitrat $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Maneb in einer Aufschlammung erhalten werden.

Die Wirksamkeit verschiedener Komplexsalze der Erfindung wird durch Testversuche an Selleriepflanzen gegen *Cercospora* sp. veranschaulicht. Etwa 7 Wochen nach dem Aussetzen der Selleriepflanzen im Feld wird eine 9tägige Spritzbehandlung mit Maneb, Zineb, dem Komplexsalz aus der Reaktion von Maneb mit 2,5 Gewichtsprozent Zinksulfat $\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ in Aufschlammung (H) und dem Komplexsalz aus der Reaktion von Maneb mit 7 Gewichtsprozent Kupfersulfat $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) begonnen. Nach 63 Tagen Spritzbehandlung werden an wahllos gepflückten Blatt- sätzen die Verletzungen durch *Cercospora* ausgezählt, unter Zugrundelegung der Verletzungen von je 25 Blattsätzen. Mit Maneb (1,80 g/l) werden 121, mit Zineb 109, mit Komplex H 56, mit Komplex I 50 Ver- letzungen gezählt. Parallel hierzu werden Versuchs- flächen von Selleriepflanzen der gleichen Spritz- behandlung unterworfen, wobei aber natürlicher Regenfall durch Sprinkler-Bewässerung von oben er- gänzt wird. Unter diesen Bedingungen ergeben sich bei der Auszählung mit

| | |
|-----------------|------------------|
| Maneb | 134 Verletzungen |
| Zineb | 84 Verletzungen |
| Komplex H | 18 Verletzungen |
| Komplex I | 24 Verletzungen |

Günstige Ergebnisse werden mit den Produkten der Erfindung auch erzielt gegen *Septoria* sp. an Sellerie- pflanzen, *Botrytis* spp. an Erdbeerpflanzen, *Col- letotrichum lindomethianum* und *Uromyces phaseoli* an Bohnenpflanzen, *Helminthosporium maydis* oder *turcicum* an Mais, *Cercospora* spp. an Bananen, Erd- nüssen, Zuckerrüben, Kuherbsen (*Vigna sinensis*), *Stemphylium solani* an Tomaten, *Alternaria solani* an Tomaten oder Kartoffeln, pulverigen Mehltau an Apfelbäumen, Kürbissen, Reben und Rosen.

Nach Gewächshausversuchen erweisen sich die Komplexverbindungen der vorliegenden Erfindung im allgemeinen als weniger phytotoxisch als das üb- liche Mangansalz der Äthylenbisdithiocarbaminsäure. Dies wurde an zarten, saftigen Tomatenpflanzen von etwa 1 Monat und im Dreiblattstadium ermittelt. Solche Pflanzen sind im Gewächshaus besonders empfindlich gegen angewendete Chemikalien, und ähnliche differenzierte phytotoxische Reaktionen werden in Feldkulturen beobachtet. Nach diesem Test verursacht Maneb in Dosierungen von 6 g/l meßbare Schädigungen, während die Komplexsalze der Erfindung mit Zinkionen selbst bei Dosierungen von 2,40 g/l keine Schädigung hervorrufen.

Die bemerkenswert erhöhte Sicherheit der Metall- komplexverbindungen von Maneb ist im Feldversuch

bestätigt worden. Kulturen von Apfelbäumen einschließlich der Romvarietäten wurden im Frühling mit handelsüblichem Maneb und mit dem Zinkkomplexsalz von Beispiel 2 in einer Konzentration von 2,4 g/l gespritzt. In den Kulturen, in denen handelsübliches Maneb im Blütenstadium gespritzt wurde, wurden die Blüten in ein paar Stunden braun, zogen keine Pollinatoren mehr an und fielen bald ab. Die Kulturen, die mit dem Zinkkomplexsalz behandelt worden waren, zeigten keine Änderung im Aussehen der Blüten, und die Pollenbestäubung fand normal statt.

Die Anwendung von handelsüblichem Maneb auf die empfindlicheren Varietäten von Äpfeln, z. B. Rom und »Golden Delicious«, löst phytotoxische Reaktionen aus, die sich in nekrotischen Flecken auf den Blättern ausdrücken. In schweren Fällen kann Blattabfall eintreten. Im Gegensatz hierzu zeigen die gleichen Arten bei der Behandlung mit den Metallkomplexen der Erfindung keine phytotoxische Reaktion, selbst wenn sie alle 7 bis 15 Tage mit Konzentrationen von 2,4 g/l gespritzt werden.

Die Konzentrationen sind ausreichend, um verschiedene Krankheiten von Apfelbäumen unter Kontrolle zu bringen. Die wichtigste dieser Krankheiten wird durch *Venturia inaequalis* hervorgerufen. Wird eine solche Kultur mit dem Zinkkomplexsalz von Maneb nach normalem Schema die Saison hindurch mit 0,90 bis 180 g/l gespritzt, so liefert sie Früchte, von denen über 95% als US Nr. 1-Qualität verkauft werden können, während bisher mit einer als normal angesehenen Behandlung nur eine Ausbeute von 85% möglich war.

Mit solchen Spritzbehandlungen lassen sich ferner wirksam bekämpfen: *Gymnosporangium juniperi-virginianae*, *Gymnosporangium clavipes*, *Physalospora obtusa*, *Botryosphaeria ribis*, *Phyllosticta solitaria*, *Mycosphaerella pomi*, *Gloeodes pomigena*, *Glomarella cingulata*, *Leptothyrium pomi*.

Bei den Versuchen zur Bekämpfung der Apfelkrankheiten wurde beobachtet, daß an den mit den Metallkomplexen der Erfindung behandelten Apfelbäumen die Milbenbevölkerung zu 80% im Vergleich zu Kontrollkulturen unterdrückt wurde. Ebenso unterdrücken die Metallkomplexe der Erfindung Rostmilben an Citruspflanzen.

Wie oben angedeutet, sind die Metallkomplexverbindungen der Erfindung sowohl in ihrer verhältnismäßig rohen Form wie inpraktisch reiner Form, aus der die wasserlöslichen Verunreinigungen ausgelaugt sind, anwendbar. Sie sind in jeder Weise anwendbar, in der bisher die Produkte Maneb und Zineb angewendet wurden, z. B. in hydraulischen Spritzungen mit hohen Flüssigkeitsmengen, Spritzungen mit niedrigen Flüssigkeitsmengen, Luftspritzungen, Reihenspritzungen und Stäubungen. Die Verdünnung und die Anwendungsrate der Metallkomplexverbindungen der Erfindung hängt von der benutzten Ausrüstung, der gewünschten Anwendungsmethode, der zu bekämpfenden Pflanzenkrankheit ab, aber die übliche Menge beträgt etwa 568 bis 5680 g/ha bei Anwendung in wäßrigen Spritzlösungen mit 47,5 bis 1650 l Flüssigkeit. Gegebenenfalls können den Spritzmischungen kleine Mengen Netzmittel und/oder klebender Stoffe zugesetzt werden.

Die Metallkomplexverbindungen der Erfindung sind in Verbindung mit anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln und mit Nährspritzungen anwendbar.

Sie können auch zusammen mit anderen Fungiciden angewendet werden, ebenso mit Insektiziden oder mit Mitociden.

Maneb ist der allgemeine Trivialname für das bekannte, verhältnismäßig unlösliche fungicide Mangan-äthylendisithiocarbamat. Bekanntlich gibt es verschiedene Formen des Mangan-äthylendisithiocarbamats, von denen eine wasserlöslich ist. Die verhältnismäßig unlösliche Erscheinungsform bildet sich als Niederschlag, wenn ein lösliches Mangansalz und ein lösliches Salz der Äthylendisithiocarbaminsäure in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen zusammengebracht werden. Bringt man dagegen verdünnte Lösungen der beiden Salze zusammen, so tritt keine Ausfällung ein, weil das entstehende Produkt frei löslich ist. So entsteht beispielsweise kein Niederschlag, wenn man 2,4 bis 3,6 g Mangansulfat in 1 l Wasser gibt, welches eine äquivalente Menge von Dinatrium-äthylendisithiocarbamat enthält. Bringt man dagegen die gleichen Mengen beider Salze in einem Medium von 30 cm³ oder weniger Wasser zusammen, so entsteht rasch eine Fällung, die isoliert werden kann. Diese abgetrennte Fällung ist das Mangan-äthylendisithiocarbamat, welches als Maneb bezeichnet wird.

Zu beachten ist, daß die vorstehend als wasserlösliche Metallsalze bezeichneten Verbindungen alle verhältnismäßig leicht in Wasser löslich sind. Jedes Salz einer anorganischen oder organischen Säure, dessen Löslichkeit mindestens 5 Teile in 100 Teilen kalten Wassers beträgt, ist für den Zweck der vorliegenden Erfindung hinreichend löslich.

Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen Ausführungsformen der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, soweit nicht anderes angegeben.

Beispiel 1

Man bringt in konzentrierter wäßriger Lösung äquimolare Mengen von Dinatriumcarbammat und Manganochlorid zur Reaktion. Der entstehende Niederschlag wird durch Dekantieren dreimal gewaschen und ergibt eine wäßrige Aufschlämmung mit 38% hydratisiertem Mangan-äthylendisithiocarbamat. Man mischt eine Teilmenge von 800 Teilen dieser Aufschlämmung mit einer gesondert hergestellten Lösung von 24,5 Teilen Zinknitrat · 6 H₂O in 25 Teilen Wasser, rührt 30 Minuten lang bei 30° C und sprühtrocknet, wobei am Einlaß die Gastemperatur 280° C, am Auslaß 125° C beträgt. Die gebildete trockene Festsubstanz wird mikronisiert und man erhält 272 Teile Reaktionsprodukt.

Gemäß Analyse enthält das Produkt 47,5% CS₂, 17,3% Mn, 1,7% Zn. Es stellt ein Komplexsalz dar, in dem Maneb durch Reaktion mit Zinkionen modifiziert ist. Das Produkt zeigt die weiter oben angegebenen typischen Linien im Röntgendiagramm.

Beispiel 2

Aus 400 Teilen handelsüblichem Maneb (enthaltend 352 Teile Mangano-äthylendisithiocarbamat gemäß CS₂-Analyse) stellt man mit 250 Teilen Wasser eine Aufschlämmung her, setzt unter Rühren 7,5 Teile Zinksulfat · 1 H₂O und 50 Teile Wasser zu, rührt 60 Minuten lang bei 28 bis 31° C und trocknet unter vermindertem Druck (maximal 80° C und 20 mm/Hg). Der getrocknete Ansatz wird auf etwa 40° C abgekühlt und das trockene Gefäß vor der

Entleerung mit Stickstoff durchgeblisen. Man mikronisiert das getrocknete Produkt in einer Hammermühle. Man erhält 367 Teile des Produkts, das nach Analyse 46,9% CS_2 , 18,9% Mn und 2,7% Zn enthält.

Aus Röntgendiagrammen der Produkte der Beispiele 1 und 2 ist ersichtlich, daß es sich nicht um Gemische von Maneb und Zineb handelt. Die Kurven der Infrarotabsorption zeigen Linien, welche im reinen Zineb oder in Gemischen von Zineb und Maneb nicht vorkommen. Es handelt sich um komplexe zinkhaltige Mangan-äthylendisithiocarbamate. Bei Anwendung von Zink als komplexbildendem Metall enthält das wasserunlösliche Produkt 19,2 bis 20,7% Mn. Enthält das hergestellte Produkt noch irgendwelche manganfreie Verunreinigungen, beispielsweise wasserlösliche Salze, so erscheint der Prozentsatz von Mangan selbstverständlich entsprechend kleiner. Der CS_2 -Gehalt der Zinkkomplexe als solche schwankt zwischen etwa 53 und 57,4%. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen, beispielsweise wenn die Salze nicht ausgewaschen sind, kann der ermittelte CS_2 -Gehalt bis auf 42% sinken.

Beispiel 3

Man stellt Mangan-äthylendisithiocarbamat her, indem man eine konzentrierte wäßrige Lösung von Dinatrium-äthylendisithiocarbamat und eine konzentrierte wäßrige Lösung von Mangansulfat mischt, die entstehende Fällung filtriert, mit Wasser und dann mit Methanol wäscht und den erhaltenen Feststoff bei Raumtemperaturen trocknet. Man vermischt 635 Teile dieser Festsubstanz, 650 Teile Wasser und eine Lösung von 24,8 Teilen Cuprisulfat. $5\text{H}_2\text{O}$ in 30 Teilen Wasser, rührt 2 Stunden lang bei 27 bis 30°C , setzt den Druck über dem Reaktionsgemisch zunächst auf 12 und dann auf 8 mm/Hg herab, während die Temperatur auf 75°C gesteigert wird. Man erhält 522 Teile eines festen Produktes, das gemäß Analyse 48,3% CS_2 , 19,9% Mn und 1,1% Cu enthält.

Ausweislich der Infrarot- und der Röntgendiagramme liegt ein komplexes Kupfer-Mangan-Salz der Äthylendisithiocarbaminsäure vor. Der wasserunlösliche Kupfer-Maneb-Komplex ergibt 56 bis 57,2% CS_2 , während das rohe Reaktionsprodukt 44% und darüber ergibt.

Beispiel 4

Man mischt 200 Teile einer 50%igen Aufschlämmung von Mangan-äthylendisithiocarbamat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser mit 5,5 Teilen Zinksulfat $\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bei 25 bis 30°C , rührt 2 Stunden lang, erhitzt im Vakuumtrockner nach Herstellung eines Druckes von 28 mm schrittweise auf 76°C , kühlt dann auf ungefähr 30°C ab und vermahlt das Produkt bis zu einer Teilchengröße von 325 Maschen. Es handelt sich gemäß Röntgenspektrum und Infrarotabsorption um ein komplexes Zink-Mangan-Salz der Äthylendisithiocarbaminsäure, das gemäß Analyse 48,2% CS_2 , 17,5% Mn und 1,9% Zn enthält.

Beispiel 5

Aus 5 Teilen eines handelsüblichen Manebproduktes, das gemäß CS_2 -Analyse 85% Mangan-äthylendisithiocarbamat enthält, stellt man mit 95 Teilen Wasser eine Suspension her, setzt dieser 1 Teil Zinksulfat $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu, rührt 2 Stunden lang bei 24 bis

27°C , sprühtrocknet mit einer Gaseinlaßtemperatur von 280 bis 290°C und einer Auslaßtemperatur von etwa 125°C , passiert die erhaltene fein zerteilte Festsubstanz durch ein Sieb von 325 Maschen und erhält 4,2 Teile eines Zink-Mangan-Salzes der Äthylendisithiocarbaminsäure, das 4,3% Zn und 48% CS_2 enthält.

Man arbeitet nach der gleichen Methode, aber unter Anwendung von 0,5 Teilen Zinksulfat $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 1 Teil Kobaltnitrat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Man erhält ein Komplexsalz, das 3,8% Co, 2,1% Zn und 16,1% Mn, sowie 45% CS_2 enthält.

Beispiel 6

Man suspendiert reines Mangan-äthylendisithiocarbamat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 70%igem wäßrigen Methanol zu einer 37%igen Aufschlämmung, vermischt 100 Teile dieser Aufschlämmung mit 1,2 Teilen wäßriger 70%iger Zinkchloridlösung, rührt 1 Stunde lang bei 30°C , entfernt durch Erhitzen unter vermindertem Druck (etwa $75^\circ\text{C}/3\text{ mm/Hg}$) Wasser und Methanol, laugt aus dem Produkt sehr sorgfältig die löslichen Salze aus, trocknet bei 50°C unter vermindertem Druck und mikropulverisiert das Produkt.

Es ist frei von löslichem Zinksalz oder Zineb und stellt ein Zink-Mangan-Komplexsalz der Äthylendisithiocarbaminsäure dar.

Analyse: 0,9% Zn, 20,4% Mn, 56% CS_2 , 17,8% C, 2,2% H, 10,2% N.

Beispiel 7

Man benutzt ein handelsübliches Manebprodukt, das gemäß CS_2 -Analyse 81,4% Mangan-äthylendisithiocarbamat enthält. Innerhalb 1 Stunde verrührt man 4300 Teile dieses Materials mit einer Lösung von 231 Teilen Kobaltchlorid $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5050 Teilen Wasser, rührt die entstandene Suspension weitere 2 Stunden bei 31 bis 32°C , sprühtrocknet mit einer durchschnittlichen Einlaßtemperatur von 286°C und einer durchschnittlichen Auslaßtemperatur von 123°C , pulverisiert das entstandene trockene Produkt und erhält 3340 Teile eines komplexen, kobalthaltigen Mangan-äthylendisithiocarbamats, welches gemäß Analyse 47,1% CS_2 , 17,4% Mn und 1,3% Co enthält. Wird das ganze Reaktionsprodukt auf diese Weise getrocknet, so kann, wenn das Ausgangsmaneb ungefähr 80% Wirkstoff enthält, die CS_2 -Analyse bis auf 41,9% absinken. Werden die löslichen Salze ausgelaut, so enthält das Endprodukt 57,3% CS_2 .

Ist das Ausgangsmaneb etwa 80%ig und wird das gesamte Reaktionsgemisch getrocknet, so schwankt der CS_2 -Gehalt zwischen 41,9 und 45,9%. Bei Anwendung von gereinigtem Maneb und bei Entfernung der löslichen Salze enthält das Produkt 52,3 bis 57,3% CS_2 .

Beispiel 8

Man erhitzt reines Mangan-äthylendisithiocarbamat $\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ in einem Vakuumschalentrockner bei 1 bis 1,5 mm Druck 8 Stunden lang auf 63 bis 67°C und führt es in die anhydrische Form über. Eine Menge von 10 Teilen dieses getrockneten Maneb wird in einer Lösung von 0,5 Teilen Zinksulfat in 10 Teilen Wasser aufgeschlämmt, 1 Stunde lang bei 25 bis 30°C gerührt und dann 27 Stunden lang in der Vakuumschale getrocknet. Man hält den Trock-

ner mit heißem Wasser auf 75° C und den Druck auf 6 bis 15 mm. Man passiert das getrocknete Material durch ein Sieb von 125 Maschen je Zentimeter linear und erhält 9,1 Teile eines komplexen zinkhaltigen Mangan-äthylenbisdithiocarbamats. Man wäscht dieses Produkt mit Wasser und Methanol, trocknet bei 50° C bei 5 mm Druck. Das Produkt enthält: 1,9% Zn, 20,3% Mn, 56% CS₂, 17,6% C, 2,3% H, 10,2% N.

Beispiel 9

Einem Gemisch aus 532 Teilen handelsüblichem Maneb (Reinheit 85%) in 368 Teilen Wasser setzt man unter Rühren eine Lösung von 37,2% Zinksulfat · H₂O in 67 Teilen Wasser zu, rührt 4 Stunden lang bei 28 bis 33° C, filtriert auf dem Vakuumfilter, wäscht die erhaltene Festsubstanz mit Wasser, trocknet den Filterkuchen 11 Stunden lang im Vakuumofen bei 75° C und 6 bis 15 mm Druck, mikropulverisiert das getrocknete Material mit einer Hammermühle und erhält 493 Teile Endprodukt. Es enthält gemäß Analyse: 47,3% CS₂, 19,1% Mn, 2,4% Zn und besitzt im Röntgendiagramm und bei Infrarotabsorption die typischen Linien der Komplexsalze von Maneb.

Beispiel 10

Man wäscht frisch gefälltes Mangan-äthylenbisdithiocarbamat · 1 H₂O mit Wasser und Methanol, trocknet bei Raumtemperatur, schlämmt 30 Teile dieses Materials mit 70 Teilen Wasser auf, setzt 1,1 Teile Ferrinitrat · 6 H₂O zu, rührt 2 Stunden lang bei 30 bis 35° C, filtriert, wäscht und trocknet 10 Stunden lang im Vakuumofen bei 70° C/5 mm. Man erhält 24,6 Teile eines Eisen-Mangan-Komplexsalzes der Äthylenbisdithiocarbaminsäure mit 52,5% CS₂, 20,2% Mn, 0,6% Fe.

Der CS₂-Gehalt von FerriKomplexsalzen des Manebs liegt üblicherweise bei 52,3 bis 57,4%, während bei Anwendung von handelsüblichem Maneb und Sprühtrocknung des gesamten Reaktionsproduktes der CS₂-Gehalt bis auf 41% zurückgehen kann.

Werden Ferrosalze zur Komplexbildung angewendet, so kann der CS₂-Gehalt der Produkte zwischen 30,8 und 56,9% liegen, weil Ferroionen in einem sehr weiten Anteilbereich Komplexverbindungen mit verbesserten Eigenschaften zu bilden vermögen. Bei Anwendung von reinem Maneb und Auswaschen der löslichen Salze schwankt der CS₂-Gehalt zwischen 38,5 und 56,9%.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von komplexen Mangansalzen der Äthylenbisdithiocarbaminsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßriger Aufschlämmung wasserunlösliches Mangan-äthylenbisdithiocarbamat mit mindestens einem wasserlöslichen Salz von Kobalt, Kupfer, Eisen oder Zink bei 10 bis 50° C zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Mangan-äthylenbisdithiocarbamat zu Wasser 5 : 95 bis 65 : 35 Gewichtsprozent und das Verhältnis des Schwermetallsalzes zum Mangan-äthylenbisdithiocarbamat 0,25 bis 10 Gewichtsprozent Kobaltionen, 0,2 bis 2,5 Gewichtsprozent Kupferionen, 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Ferriionen, 1,0 bis 50 Gewichtsprozent Zinkionen, berechnet auf Mangan-äthylenbisdithiocarbamat, beträgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 861 091.